

EUROPEAN PATENT OFFICE

Patent Abstracts of Japan

$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb$
(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

PUBLICATION NUMBER : 10018001

PUBLICATION DATE : 20-01-98

APPLICATION DATE : 01-07-96

APPLICATION NUMBER : 08170929

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N$

INVENTOR : UEHARA TOSHIHIRO;

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

INT.CL. : C22C 38/00 C21D 6/00 C22C 38/58

TITLE : HIGH HARDNESS MARTENSITIC
STAINLESS STEEL EXCELLENT IN
PITTING CORROSION RESISTANCE

$Ni/Cu \leq 0.2$

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To provide superior hot workability, low anneal hardness, excellent pitting corrosion resistance after quench-and-temper treatment, and high hardness by specifying the composition of a martensitic stainless steel.

SOLUTION: The high hardness martensitic stainless steel excellent in pitting corrosion resistance has a composition which consists of, by weight, $>0.15-0.40\%$ C, $\leq 2.0\%$ Si, $\leq 2.0\%$ Mn, $11.0-15.0\%$ Cr, Mo or Mo and W in the range satisfying $Mo + 1/2W = 1.0$ to 3.0% , $0.01-0.15\%$ N, $>0.2\%$ Ni, $1.0-4.0\%$ Cu, $\leq 0.005\%$ S as an impurity element, and the balance essentially Fe and in which the relationship between Ni and Cu satisfies inequality (3) and further the value of A, represented by equation (1), and the value of B, represented by equation (2), are regulated to ≤ 10 and ≥ 20 , respectively.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-18001

(43) 公開日 平成10年(1998) 1月20日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 38/00	3 0 2		C 2 2 C 38/00	3 0 2 Z
C 2 1 D 6/00	1 0 2		C 2 1 D 6/00	1 0 2 J
C 2 2 C 38/58			C 2 2 C 38/58	

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平8-170929

(22) 出願日 平成 8 年 (1996) 7 月 1 日

(71) 出願人 000005083

日立金属株式会社

東京都千代田区丸の内 2 丁目 1 番 2 号

(72) 発明者 上原 利弘

島根県安来市安来町 2107 番地の 2 日立金属株式会社冶金研究所内

(74) 代理人 弁理士 大場 充

(54) 【発明の名称】 耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼

(57) 【要約】

【課題】 耐孔食性が良好で、かつ高い硬さを得ることができる安価なマルテンサイト系ステンレス鋼を提供する。

【解決手段】 C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 1 Ni/Cu ≤ 0.2

(B+C)系存在物量は0.04%以下とするのが望ましい。必要に応じてV、Ti、Nb、B、Mg、Ca、A

1. 0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、Mo+1/2Wで1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を越えるNiおよびCu 1.0~4.0%を含み、NiとCuの関係が(3)式を満足し、Sが0.005%以下、残部Feからなる。

..... (3)

1を特定範囲内で添加することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を越えるNiおよびCu 1.0~4.0%を含み、かつNiとC*

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【請求項2】 重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を越えるNiおよびCu 1.0~4.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、かつ不※

*uの関係が(3)式を満足する範囲であって、かつ不純物元素であるSが0.005%以下であり、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

※純物元素であるSが0.005%以下であり、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であり、さらにJIS G0555で規定される(B+C)系介在物量が0.04%以下であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【請求項3】 重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を越えるNiおよびCu 1.0~4.0%を含み、かつNiとC 30uの関係が(3)式を満足する範囲であって、さらに★

★V、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下含み、かつ不純物元素であるSが0.005%以下であり、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【請求項4】 重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo+1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を越えるNiおよびCu 1.0~4.0%を含み、かつNiとC 40uの関係が(3)式を満足する範囲であって、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.☆

☆25%以下含み、かつ不純物元素であるSが0.005%以下であり、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であり、さらにJIS G0555で規定される(B+C)系介在物量が0.04%以下であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

$$A=-40C+6Si-2Mn-4Ni+Cr+4Mo+2W-2Cu-30N+11V+10Ti+5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B=Cr+3.3Mo+1.65W+Cu+30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【請求項5】 請求項1ないし4のいずれかに記載の鋼◆50◆組成に、B、Mg、Ca、Alのうち1種または2種以

上を合計で0.10%以下含有する耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項6】 請求項1ないし5のいずれかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、焼入れ焼戻し後の硬さが50HRC以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項7】 請求項1ないし6のいずれかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位 $V_{c'100}$ が100mV (vs S.C.E)以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【請求項8】 請求項1ないし7のいずれかに記載のマルテンサイト系ステンレス鋼からなり、700~950℃で1回の焼なましを行なった後の硬さが250HV以下であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、大気中で使用され、水道水、雨水、結露等にさらされる可能性のあるねじ、釘、ボルト、刃物、ばね、あるいはプラスチック成形用金型、プラスチック射出成形機部品等の、優れた耐食性、特に耐孔食性と高い硬さが共に要求される用途に使用されるのに適した耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、高い硬さが要求されるねじ、釘、ボルト、刃物、ばね等には、炭素を比較的多く含む炭素鋼や低合金鋼が一般に広く使用されている。しかし、これらは耐食性に寄与するCr等の合金量が少ないため、水道水、雨水、結露等の比較的腐食性の少ない水にさらされた場合においても容易に発錆し、外観上および強度上劣化するという問題があった。これに対して、耐食性の要求される用途にはステンレス鋼が使用される。しかし、SUS304、SUS316等に代表されるオーステナイト系ステンレス鋼は、耐食性が良好であるが、加工硬化性が大きく冷間加工性が悪いこと、およびかなりの強加工を行なっても硬さが43HRC程度までしかあがらないことから、高い硬さが要求される用途には不適當である。また、SUS430等に代表されるフェライト系ステンレス鋼は、加工硬化性が小さく、冷間加工による加工がしやすいが、硬さが非常に低く、高い硬さが要求される用途には不適當である。

【0003】一方、硬さの高いステンレス鋼としては、マルテンサイト系ステンレス鋼が挙げられるが、自動車用、産業用に多用されている代表的な材料であるSUS410でも耐食性が不十分であること、および硬さもせいぜい42HRC前後であることから、耐食性、硬さともに十分とは言えない。硬さの非常に高いマルテンサイト系ステンレス鋼としてSUS440Cがあるが、これ

はC量が約1%と高いために58HRC以上の高い硬さが得られるものの、耐食性はステンレス鋼としては必ずしも良好とはいえない。また、ステンレス鋼は、発錆に対する抵抗は比較的大きいが、発錆が少なくても、孔食と呼ばれる局所的な孔状の腐食を起こすことがあり、高強度材ではこれが破壊の起点となり易い問題があった。この他、特開昭57-70265号には、高強度のマルテンサイト系ステンレス鋼が、また特開平6-264194号には、耐錆性に優れたマルテンサイト系ステンレス鋼およびドリリングタッピンねじ、がそれぞれ提案されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】上記、特開昭57-70265号で提案されているマルテンサイト系ステンレス鋼は、Cuを1.0~3.0%、Niを0.2%以下含み、また必要に応じてMoを0.5~3.0%添加するものである。しかし、この鋼は、Cuの含有量が多い反面、Niの添加量が少ないため、熱間加工性の点で必ずしも満足できない問題があった。さらに、組成の組合せによっては、デルタフェライトが形成され易く、この場合、耐孔食性が低下する問題もある。また、特開平6-264194号で提案されるマルテンサイト系ステンレス鋼は、Cuを含まないが、Moを比較的多く含有するものである。しかし、この鋼は、焼なまし後の硬さが1回の焼なまし処理では十分低下しない問題がある。そのため、複数回の焼なまし処理が必要となり、工程が煩雑になるだけでなく、複数回の焼なまし処理後の硬さも必ずしも満足できる低い硬さが得られず、強度の冷間成形を行なうことが困難な点があった。

【0005】そこで、最近、熱間加工や冷間成形が容易で、かつ焼入れ焼戻し後に、良好な耐孔食性と高い硬さを兼備するマルテンサイト系ステンレス鋼が望まれていた。本発明の目的は、熱間加工性が良く、複雑な焼なまし処理を行なわなくても冷間成形が可能であって、かつ焼入れ焼戻し後に耐孔食性が良好で、かつ高い硬さを得ることができる安価なマルテンサイト系ステンレス鋼を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】発明者は、13%Cr系のマルテンサイト系ステンレス鋼について、高い硬さと良好な耐孔食性を両立させるべく、鋭意検討を行なった。その結果、耐孔食性を高めるためには、Mo、Nを必須添加とした上でCuの添加が非常に有効であること、またMoを添加するとデルタフェライトが生成しやすくなり、耐孔食性および熱間加工性を低下させるため、有害なデルタフェライトの生成を抑制する目的で少量のNiを添加すること、およびNの多量添加が必要であることを見出した。さらにデルタフェライトの抑制には、下記に示す(1)式で示されるCr当量に相当するA値を低く抑え、かつ耐孔食性を高めるには、下記に示

す(2)式に示されるB値を高くするように合金元素の * する。
バランスを適性化することが本発明の特徴の一つであ *

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

【0007】上記のうち、Cu添加は耐孔食性を向上させるだけでなく、冷間加工性も向上させる効果もあるため、多く含有させる方がよく、NiとCuの量比がNi/Cu ≤ 0.2であることが望ましい。しかし、熱間加工性を低下させる元素であるMo、N等を含有する13Cr系高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼においては、NiとCuの量比がNi/Cu ≤ 0.2であると特に熱間加工性が劣化しやすいが、この場合でも不純物であるS量を低く抑えることによって熱間加工性の劣化を抑制できることを見出した。また、孔食の起点となる介在物として硫化物、酸化物があげられるが、特に酸化物系介在物量を低減することによって耐孔食性をさらに改善できる。また、耐孔食性を損なうことなく、高い硬さを得るには、C量をやや低めの適正量に抑えた上でNを※20

※多量に添加することが本発明の他の特徴である。

【0008】すなわち、本発明の第1発明は、重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、Mo + 1/2Wで1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を越えるNiおよびCu 1.0~4.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、かつ不純物元素であるSが0.005%以下であり、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼である。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【0009】また第2発明は、重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、Mo + 1/2Wで1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を越えるNi およびCu 1.0~4.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足す★

★る範囲であって、かつ不純物元素であるS 0.005%以下であり、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であり、さらにJIS G0555で規定される(B+C)系介在物量が0.04%以下であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼である。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【0010】本発明の第3発明は、重量%にて、C 0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、Mo + 1/2Wで1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を越えるNi およびCu 1.0~4.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満☆

☆足する範囲であって、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下含み、かつ不純物元素であるSが0.005%以下であり、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼である。

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【0011】また、第4発明は、重量%にて、C ◆50◆0.15%を越え0.40%以下、Si 2.0%以下、

Mn 2.0%以下、Cr 11.0%以上15.0%未満、MoまたはMoとWの2種が、 $Mo + 1/2W$ で1.0~3.0%、N 0.01~0.15%を含有し、0.2%を超えるNiおよびCu 1.0~4.0%を含み、かつNiとCuの関係が(3)式を満足する範囲であって、さらにV、Ti、Nbのうち1種または2種以上を合計で0.25%以下含み、かつ不純物元素*

$$A = -40C + 6Si - 2Mn - 4Ni + Cr + 4Mo + 2W - 2Cu - 30N + 11V + 10Ti + 5Nb \quad \dots\dots\dots (1)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$B = Cr + 3.3Mo + 1.65W + Cu + 30N \quad \dots\dots\dots (2)$$

(ただし、選択元素のうち無添加の元素はゼロとして計算)

$$Ni/Cu \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

【0012】なお、上記の第1ないし第4発明のステンレス鋼の鋼組成には、必要に応じてB、Mg、Ca、Alのうち1種または2種以上を合計で0.10%以下で、さらに焼入れ焼戻し後の強度を高める目的からは5%以下のCoを含有させることができる。上記組成の本発明鋼は、焼入れ焼戻し後の硬さが50HRC以上であること、また30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位 V_{oc} が100mV (vs S.C.E)以上であることが好ましく、本発明の上記の新規な組成範囲によって、この特性が達成できる。

【0013】一方、本発明鋼は比較的単純な1回の焼なましで十分低い硬さに下げることができる点にも特徴がある。特に冷間引抜、冷間圧延、冷間鍛造、ねじ製造、冷間曲げ等の冷間成形を行なう場合には、焼なまし後の硬さは、250HV以下であることが必要である。従来の類似の鋼は焼なましを複数回繰り返さないと焼なまし硬さを300HV以下、望ましくは250HV以下にすることが困難で煩雑な熱処理を行なっていた。本発明鋼は700~890℃で1回の焼なましを行なうことで焼なまし硬さを300HV以下にすることができ、特にNiの上限が1.0%以下の場合には、焼なまし状態の硬さを250HV以下にすることができる。

【0014】

【発明の実施の形態】以下に本発明鋼の各元素の作用について述べる。Cは、13%Cr系ステンレス鋼の焼入れ後にマルテンサイト組織を得るために必要である。また、Cは炭化物生成元素と結び付いて炭化物を形成し、さらに一部はマルテンサイト基体中に固溶することで硬さを高めるのに有効な元素であるが、0.40%を超えて添加するとCrの炭化物を多く形成し過ぎ、基地のCr量を減少させて耐食性を劣化させる原因になる。一方、0.15%以下では十分な硬さが得られなくなるだけでなく、デルタフェライトを生成して耐孔食性、硬さ、および熱間加工性を低下させることから、Cの含有量を0.15%を超え0.40%以下とした。望ましいCの範囲は、0.20~0.35%である。

【0015】Si、Mnは、脱酸のために少量添加するが、2.0%を超えて添加してもより一層の向上効果が※50

*であるSが0.005%以下であり、残部が実質的にFeからなり、かつ(1)式で示されるA値が10以下、(2)式で示されるB値が20以上であり、さらにJIS G0555で規定される(B+C)系介在物量が0.04%以下であることを特徴とする耐孔食性の優れた高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼である。

※みられないことから、いずれも2.0%以下とした。また、Siはフェライトを生成しやすい元素であり、一方Mnはオーステナイトを生成しやすい元素であり、少量であっても基地の組織に多少影響を及ぼすので、望ましくは、いずれも1.0%以下がよい。Niは、デルタフェライトの生成を抑制して耐孔食性を高めるのに有効な元素であるが、0.2%以下では十分な効果が得られないので、0.2%を超えて添加するものとした。一方、Niを多く添加しすぎると焼きなましかたさが高くなり、冷間加工性が劣化する。このため、後述するように冷間加工性の向上に有効なCuをNiと共同添加することが重要である。

【0016】Crは、不動態皮膜を形成することで耐食性、特に耐孔食性を高める効果を有する重要な元素である。11.0%より少ないと十分な耐食性が得られず、一方、15.0%を超えて添加するとデルタフェライトを生成し、耐孔食性および熱間加工性を劣化させるので、11.0%以上15.0%未満とした。望ましいCrの範囲は、13.0~14.0%である。Moは、不動態皮膜を強化することによって耐孔食性を高めるのに非常に有効な元素であり、本発明鋼に必須添加される。WもMoと同様、耐孔食性を高めるのに有効であるが、W単独ではその効果は小さく、Wを添加する場合は、Moの一部を当量のW ($1/2W$ が当量のMoに相当)で置換する形で添加するのが望ましい。Mo単独、またはMoとWの両方が $Mo + 1/2W$ で1.0%より少ないと耐孔食性が劣化し、一方、3.0%を超えて添加するとデルタフェライトを生成し、逆に耐孔食性を劣化させるだけでなく、熱間加工性も劣化させるので、1.0~3.0%とした。望ましくは、1.5~2.5%である。

【0017】Cuは、冷間加工性を向上させる効果を有する他に、Cr、Mo、Nを含む鋼に少量添加することで耐孔食性を大幅に高めるのに非常に有効な元素であり、特にNi量が少ない場合には、1.0%以上添加することが望ましい。一方、4.0%を超えて添加すると熱間加工性を害するだけでなく、焼入れ後に十分な硬さが得られなくなるので、Cuは1.0~4.0%とし

た。

【0018】Nは、マルテンサイト基地中に固溶して焼入れ後の硬さを高めるとともに、耐孔食性を高めるのに非常に有効な元素である。また、デルタフェライトの生成を抑制する効果も大きく、Niのような高価な合金元素を節約して、Niの代わりにNを添加することでデルタフェライトの生成を抑制し、安価に材料を製造するのにも有効である。0.01%より少ないと十分な効果が得られず、一方、0.15%を超えて添加すると、鋼塊の健全性を害して製造性を劣化させることから、0.01%~0.15%とした。望ましいNの範囲は、0.05~0.15%である。

【0019】Cuの他に熱間加工性を低下させるMoやNなどの元素を含有する本発明の13Cr系高硬度マルテンサイト系ステンレス鋼においては、Ni/Cu比を0.2より大きくするようにNiを多く添加する方が良好な熱間加工性を得やすいが、Ni量が多すぎると焼きなまし状態でのかたさが高くなり、冷間加工性が劣化し、好ましくない。一方、Ni/Cu比が0.2以下では熱間加工性が低下しやすい傾向がある。しかし、Ni/Cu比が0.2以下の場合であっても、熱間加工性に特に有害な不純物元素であるS量を低く抑えると熱間加工性が向上する。Sは、0.005%より多くなると十分な効果が得られないので、S量は0.005%以下とした。V、Ti、Nbは必ずしも添加する必要はないが、一次炭化物を形成することで結晶粒を微細化して硬さおよび延性を向上させるのに有効な元素であり、1種または2種以上を必要に応じて添加する。これらのうち、1種または2種以上が合計で、0.25%を超えて添加すると粗大な一次炭化物を形成し、冷間加工性を害することから1種または2種以上を合計で0.25%以下とするのがよい。

【0020】B、Mg、Ca、Alは、必ずしも添加する必要はないが、酸化物、硫化物を形成することで、結晶粒界に偏析するS、Oを低減し、熱間加工性を向上させるのに有効であり、1種または2種以上を必要に応じて添加する。B、Mg、Ca、Alのうちの1種または2種以上が合計で、0.10%を超えて添加してもより一層の向上効果が得られず、逆に清浄度を低下させて熱間および冷間加工性を害するので、B、Mg、Ca、Alのうちの1種または2種以上を合計で、0.10%以下とするのがよい。

【0021】また、耐孔食性を高めるには、孔食の起点の一つである介在物を低減することが有効である。本発明鋼においては、酸化物系介在物であるJIS規定の(B+C)系介在物を低減するとさらに耐孔食性が向上できる。JIS規定の(B+C)系介在物量は0.04%より多いと十分な効果が得られないことから、0.04%以下とするのがよい。

【0022】さらに上記に述べた合金元素は、個々の成

分範囲を満足するだけでなく、良好な耐孔食性を得るためには、本発明鋼において規定した式を満足する必要がある。(1)式に示すA値は、本発明鋼のCr当量を示しており、この式のA値の大小がデルタフェライトの生成し易さを左右する重要な指標である。A値は、フェライトを生成しやすい元素であるCr、Si、Mo、W、V、Ti、Nbの重量%に各元素の効果に応じて実験から求めたそれぞれの係数を付した値から、オーステナイトを生成しやすい元素であるC、Mn、Ni、Cu、Nの重量%に各元素の効果に応じてそれぞれ係数を付した値を引いたものである。実験の結果、本発明鋼では、このA値が10を超えるとデルタフェライトを生成し、耐孔食性が大きく低下するだけでなく、熱間加工性、焼入れ後の硬さもやや低下することから、(1)式に示すA値を10以下とした。

【0023】(2)式に示すB値は、本発明鋼の耐孔食性を左右する重要な指標であり、耐孔食性を直接的に向上させる元素であるCr、Mo、W、Cu、Nの重量%に各元素の効果の寄与の程度を実験的に求めた係数を付した値の和で示している。本発明鋼では、このB値が20より小さいと、良好な耐孔食性が得られないので、

(2)式に示すB値を20以上とした。上記元素の他、重量%で5%以下のCoを本発明鋼に添加してもよい。Coは基地中に固溶して焼入れ焼戻し後の強度を高める効果を有するが、Coは高価な元素であるので多量の添加は必要でない。また、不純物元素であるPについては、通常の溶解工程で混入するレベルなら問題ないので特に規定はしないが、耐孔食性の点からは低い方が望ましい。

【0024】次に本発明鋼の特性値の限定理由について述べる。本発明鋼は、適切な焼入れ焼戻しを行なうことによって、SUS304の冷間加工材やSUS410の焼入れ焼戻し材よりも高い硬さを得ることができる。特に、本発明鋼をねじ、釘、ボルト、刃物、ばね等を使用する場合には、その性能を十分発揮させるために、50HRC以上が必要であるが、本発明鋼では約1000℃以上からの焼入れ後、約300℃以下の低温焼戻しか、または約400~500℃の高温焼戻しを行なうことによって、50HRC以上を得ることができる。但し、ねじ、釘、ボルト等で耐遅れ破壊性が重視される場合は、適正な焼戻し温度を選ぶことによって硬さを低くすることも可能である。

【0025】本発明鋼は、適切な焼入れ焼戻しを行なうことによって、高い硬さを維持しつつ、良好な耐孔食性を得ることができる。耐孔食性の優劣を表す1つの指標として孔食電位が挙げられるが、大気中で使用され、水道水、雨水、結露等にさらされる可能性のある部材、部品、工具等にも良好な耐孔食性を示すためには、30℃の脱気3.5%塩水中での孔食電位 $V_{c'100}$ が100mV(vs S.C.E)以上が必要であるが、

本発明鋼では約1000℃以上からの焼入れ後、約300℃以下の低温焼戻しを行なうことによって、 Vc'_{100} を100mV (vs S.C.E)以上とすることができ、ここで孔食とは、鋼の表面に所々に点状に小さな孔を形成する腐食形態であり、ステンレス鋼においてよく見られる腐食の一種である。この孔食が発生すると見栄えが悪くなるだけでなく、その孔を起点として破壊に至る場合がある。なお、孔食電位は、電気化学的な腐食評価試験法として、JIS G0577に規定される測定方法に従って測定し、電流密度が $100\mu A/cm^2$ となるとき電位 Vc'_{100} として求める方法である。

【0026】上記に示す特性値は、本発明鋼の製造方法、特に熱処理条件を適切に選ぶことで、用途に応じた組合せとすることが可能である。例えば、冷間成形後、熱処理されるねじ、釘、ボルト、刃物、ばね等においては、250HV以下の低い焼なまし硬さと50HRC以上の高い焼入れ焼戻し硬さを必要とし、さらに耐孔食性も心配される時は、100mV (vs S.C.E)以上の高い孔食電位も併せ持たせることが可能である。また、冷間成形をしないで、機械加工で成形されるねじ、ボルト、刃物等の場合には、低温焼戻しによって焼入れ焼戻し後の高い硬さと高い孔食電位の組合せとすることができる。また、金型等の工具として使用する場合には、用途によっては高い焼入れ焼戻し硬さのみが必要な場合もあり、また、約300℃以上の高温にさらされる可能性のある工具に使用される場合には、高い焼入れ焼

戻し硬さのみを例えば400～500℃の高温焼戻しで得ることもできる。

【0027】

【実施例】以下、実施例に基づいて本発明を説明する。表1に示す化学成分をもつ鋼を真空溶解によって溶解し、10kgの鋼塊を得た。ここで、鋼No. 1～15は組成、介在物量、A値およびB値がいずれも本発明の限定範囲内にある本発明鋼であり、No. 31～36は組成、介在物量、A値およびB値のいずれか、またはいくつかが本発明の限定範囲からはずれた比較鋼である。これらの鋼を熱間加工によって30mm角の棒材にし、860℃に加熱後、炉冷の焼なましを行なった。さらに1050℃に加熱し30分保持後油冷の焼入れを行なった後、180℃で2時間の焼戻しを行なった。

【0028】硬さは、焼なまし後についてはビッカース硬度計で、また焼入れ焼戻し後についてはロックウェル硬度計で測定した。また、耐孔食性についてはJIS G0577に準じて脱気した30℃の3.5%塩水中で測定し、電流密度が $100\mu A/cm^2$ となるとき電位 Vc'_{100} を孔食電位として求めた。また、熱間加工性は、熱間加工時に表面部や角部に疵が多発したものは×印を、疵がわずかではあるが発生したものは△印を、また疵が発生しなかったものは○印を付して評価し、その結果を表2に示す。

【0029】

【表1】

例 No.	化 学 组 成 (wt%)														A值	B值	Ni/Cr (%)	(B+C) 百分率	備考				
	C	Si	Mn	S	Ni	Cr	W	Mo	Cu	N	V	Ti	Nb	B						Mg	Ca	Al	Fe
1	0.24	0.36	0.48	0.004	0.26	13.62	—	2.06	1.54	0.077	—	—	—	—	—	—	—	84.1	7.03	24.27	0.17	0.004	本 発 明 解
2	0.27	0.74	0.83	0.003	0.25	13.47	—	2.02	1.31	0.071	—	—	—	—	—	—	—	—	7.78	23.58	0.19	0.008	
3	0.25	0.24	0.61	0.001	0.41	13.95	—	1.79	2.29	0.088	—	—	—	—	—	—	—	—	2.47	24.79	0.18	0.012	
4	0.28	0.41	0.57	0.002	0.32	13.68	0.2	2.25	3.41	0.081	—	—	—	—	—	—	—	—	2.57	27.28	0.09	0.012	
5	0.21	0.46	0.61	0.001	0.24	13.53	0.1	2.31	2.11	0.091	0.09	—	—	—	—	—	—	—	9.28	26.16	0.11	0.008	
6	0.28	0.56	0.45	0.004	0.22	13.68	—	2.01	1.14	0.076	—	0.12	—	—	—	—	—	—	9.46	23.73	0.19	0.012	
7	0.23	0.52	0.39	0.003	0.32	13.54	—	2.16	2.30	0.089	—	—	0.07	—	—	—	—	—	7.08	25.64	0.14	0.012	解
8	0.24	0.62	0.71	0.002	0.29	13.44	—	2.14	2.06	0.083	—	—	—	0.0013	—	—	—	—	6.53	25.05	0.14	0.012	
9	0.26	0.26	0.39	0.003	0.23	13.56	—	2.05	1.53	0.087	—	—	—	—	0.0009	—	—	—	5.71	24.60	0.15	0.012	
10	0.23	0.58	0.52	0.001	0.26	13.42	—	1.78	1.36	0.094	—	—	—	—	—	0.0006	—	—	7.26	23.47	0.19	0.017	
11	0.24	0.53	0.64	0.002	0.21	13.64	—	2.04	1.26	0.075	—	—	—	—	—	—	0.01	—	9.09	23.88	0.17	0.008	
12	0.18	0.46	0.36	0.002	0.26	13.41	—	1.85	1.34	0.116	0.02	0.07	—	—	—	—	—	—	9.49	24.37	0.19	0.012	比 較
13	0.35	0.63	0.46	0.001	0.21	13.67	—	2.31	1.44	0.068	—	—	—	0.0009	—	—	—	—	6.03	24.77	0.16	0.017	
14	0.24	0.57	0.67	0.003	0.33	11.83	—	2.06	1.26	0.079	—	—	—	—	0.0005	—	—	—	6.74	22.26	0.18	0.012	
15	0.26	0.33	0.52	0.001	0.21	14.46	—	1.87	1.13	0.069	—	0.04	0.02	0.001	—	—	—	—	7.81	23.89	0.19	0.017	
31	0.26	0.48	0.56	0.014	0.31	13.45	—	2.05	3.16	0.064	—	—	—	—	—	—	—	—	4.01	25.37	0.10	0.017	
32	0.23	0.47	0.54	0.005	0.24	13.98	—	2.43	4.28	0.063	—	—	—	—	—	—	—	—	4.63	23.36	0.06	0.012	解
33	0.38	0.98	0.23	0.004	0.31	12.25	—	1.23	1.12	0.049	—	—	—	—	—	—	—	—	2.48	18.94	0.28	0.012	
34	0.26	1.63	0.21	0.002	0.32	14.03	—	2.64	1.89	0.083	—	—	—	—	—	—	—	—	15.80	27.22	0.16	0.008	
35	0.25	0.69	0.64	0.003	0.08	13.68	—	2.16	2.22	0.074	—	—	—	—	—	—	—	—	8.20	25.25	0.04	0.012	
36	0.24	0.56	0.41	0.005	0.22	13.64	—	2.12	2.10	0.098	—	—	—	—	—	—	—	—	7.04	25.68	0.10	0.042	

[0030]

* 40 * 【表2】

15

16

鋼 No.	焼入れ焼戻し 硬さ (HRC)	孔食電位 Yc'100(mV vs SCE)	焼戻硬さ (HV)	熱間 加工性	備考
1	54.2	184.6	221	○	本発明鋼
2	54.6	173.4	216	○	"
3	54.4	194.6	214	○	"
4	54.9	206.8	208	○	"
5	53.6	198.3	215	○	"
6	54.5	176.6	219	○	"
7	53.9	187.2	216	○	"
8	54.7	181.4	220	○	"
9	54.9	177.3	218	○	"
10	54.1	169.7	224	○	"
11	54.3	168.0	214	○	"
12	53.6	176.3	222	○	"
13	54.9	151.3	213	○	"
14	53.9	162.7	231	○	"
15	54.3	171.8	229	○	"
31	54.7	81.3	204	×	比較鋼
32	54.4	206.7	201	×	"
33	55.9	26.8	205	○	"
34	49.6	31.3	213	△	"
35	54.4	168.5	202	×	"
36	54.1	62.4	214	×	"

【0031】表2からわかるように、本発明鋼No. 1～15はいずれも焼入れ焼戻し硬さがHRC50以上と高く、また孔食電位Yc'100も100mV (vs S. C. E) 以上の高い値を示しており、良好な耐孔食性と高硬度を兼備していることがわかる。また、これら本発明鋼No. 1～15は、焼なまし硬さがいずれも250

30 HV以下であり、冷間加工性も十分可能であることがわかる。
* 36も孔食電位が低い値となっており、耐孔食性が不十分である。また、S量が多い比較鋼No. 31、Cu量が高い比較鋼No. 32、およびNi量が低い比較鋼No. 35、介在物量の多い比較鋼No. 36は熱間加工性が悪く、素材の製造性が悪い。

【0033】

【発明の効果】以上説明したように、本発明のマルテンサイト系ステンレス鋼は、熱間加工性が良好で、焼なまし硬さが低く、焼入れ焼戻し後の耐孔食性に優れ、かつ高硬度を有する。本発明鋼はこれらの4つの特性を組み合わせることも兼ね備えることもできる。したがって、大気中で使用し、水道水、雨水、結露等にさらされる、ねじ、釘、ボルト、刃物、ばね等の部品、部材、工具等に用いられ、安価で、かつ信頼性および寿命を大幅に向上でき、工業上顕著な効果を有する。

【0032】これに対して、組成、介在物量、A値、B値のいずれか一つ以上が本発明に規定した範囲から外れる比較鋼No. 31～36は、焼入れ焼戻し硬さ、孔食電位、焼なまし硬さ、熱間加工性の一つ以上の特性が本発明に比べて悪いことがわかる。特にA値、B値のいずれかが外れる比較鋼No. 33、34は孔食電位が低い値となっており、耐孔食性が不十分である。また、S量が多い比較鋼No. 31、介在物量の多い比較鋼No. * 40

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.